

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-196901

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl. B01J 20/26
A61L 15/60

(21)Application number : 07-010520 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1995 (72)Inventor : YONEMURA KOICHI
HAYASHI TAKAYA
HARADA NOBUYUKI

(54) WATER ABSORPTIVE MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a water absorptive material having both excellent water absorbing function and a biodegradable property as well as improved sucking function and a manufacturing method for the material by cross-linking the surface periphery of a water absorptive resin having a biodegradable property and a cross-linking structure by a surface cross-linking agent.

CONSTITUTION: The surface periphery of a water absorptive resin having a biodegradable and cross-linking structure is cross-linked by a surface cross-linking agent to give a water absorptive material. At that time, the water absorptive resin is made to have not less than 10% biodegradation efficiency. The water absorptive resin is polysaccharide crosslinked with an amino acid. The amino acid to be used is an acidic amino acid. Meanwhile, the water absorptive material is made to have at least 10g/g of the water absorption magnification of a physiological saline solution, at least 14g/g of the suction force, and at least 10% of biodegradation ratio. The water absorptive resin is produced by preparing an aqueous solution of a polysaccharide, adding an amino acid to the solution, mixing the mixture uniformly and sufficiently, and then carrying out cross-linking reactions by heating the mixture. After that, water is separated from the resulting mixture and drying process is carried out to make the water content of the obtained mixture be about 10wt.% and give a water absorptive resin with high water absorptive function.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開平8-196901
(43)【公開日】平成8年(1996)8月6日

(51)【国際特許分類第6版】

B01J 20/26 D

A61L 15/60

【F I】

A61F 13/18 307 A

【審査請求】未請求【請求項の数】5【出願形態】OL【全頁数】7

(21)【出願番号】特願平7-10520

(22)【出願日】平成7年(1995)1月26日

(71)【出願人】

【識別番号】000004628

【氏名又は名称】株式会社日本触媒

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)【発明者】

【氏名】米村 耕一

【住所又は居所】兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(72)【発明者】

【氏名】林 隆哉

【住所又は居所】茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒筑波研究所内

(72)【発明者】

【氏名】原田 信幸

【住所又は居所】兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(54)【発明の名称】吸水材およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】優れた吸水性能と生分解性を有し吸引力の改良された吸水材の製造方法を提供する。

【構成】吸水性樹脂は、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水材の表面近傍を表面架橋剤で架橋させることにより得られる。

	吸水倍率 (g/g)	吸引力 (g/g)	ママコの生成	生分解率 (%)
実施例 1	3.7	14.3	○	36
実施例 2	3.7	14.6	○	39
実施例 3	3.2	14.5	○	36
比較例 1	4.3	13.5	×	50

○：ママコの生成なし

×：ママコが生成

【特許請求の範囲】

【請求項1】生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋することを特徴とする吸水材の製造方法。

【請求項2】生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の生分解率が10%以上である請求項1記載の吸水材の製造方法。

【請求項3】生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂がアミノ酸類により架橋された多糖類である請求項1記載の吸水材の製造方法。

【請求項4】アミノ酸類が酸性アミノ酸類からなる請求項3記載の吸水材の製造方法。

【請求項5】生理食塩水の吸水倍率が10g/g以上、吸引力が14g/g以上、かつ、生分解率が10%以上であることを特徴とする吸水材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、吸水材およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、表面が改質された生分解性を有する吸水材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水材、結露防止剤、鮮度保持材、溶剤脱水剤等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも利用されるようになってきている。このような吸水性樹脂としては、たとえば酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭52-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(特公昭53-15959号)、またはこれらの架橋体やポリアクリル酸部分中和物架橋体(特開昭55-84304号)等がある。

【0003】この種の吸水性樹脂のうち、最もコストパフォーマンス的にみて吸水能力に優れているものは、ポリアクリル酸(塩)系のものであると一般に言われているが、しかしこのポリマーは、吸水状態での光分解性は若干有するものの、生分解性には著しく劣るため、環境衛生や廃棄物処理等には問題を有していた。

【0004】従来、生分解性を有する吸水材としては天然物由来のものとして、パルプや紙などのセルロースや、デンプン、カルボキシメチルセルロース塩等の水溶性高分子が知られている。しかし、これらの天然物の吸水材は、水に対する毛細管現象を利用したり、水溶性高分子の増粘性を利用するため、加圧下のゲル強度が弱く、外部から圧力がかかると吸水力が低下するものであった。

【0005】そこで、生分解性を有し且つ吸水力に優れた材料として、多糖類をグラフトしたり、架橋することが多く試みられており、例えば、多糖類に親水性モノマーをグラフト重合する方法(特開昭56-76419号)、多糖類そのものを架橋する方法(特開昭56-5137号、特開昭60-58443号)等が知られている。また、多糖類としてセルロース誘導体を使用し架橋する方法(特開昭49-128987号、特開昭50-85689号、特開昭54-163981号、特公昭55-500785号、特開昭56-28755号、特開昭57-137301号、特開昭58-1701号、特開昭60-94401号、特開昭61-89364号、特開平4-161431号、特開平5-49925号、特開平5-123573号)等も検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの多糖類やセルロース誘導体を使用しグラフト或は架橋処理する従来の方法により得られた吸水性樹脂で吸水倍率の高いものは水性液体に接した場合にいわゆる“ママコ”を形成してしまい、吸水性樹脂粒子全体に水が拡散せず、吸引力の低下が避けられなかった。

【0007】従って、吸水能力および生分解性の両方に優れた吸水材、および、その製造方法が囑望されている。即ち、本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、吸水能力および生分解性の両方に優れ、しかも、吸引力の改良された吸水材およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目的を達成すべく、吸水能力および生分解性の両方に優れ、しかも、吸引力の改良された吸水材およびその製造方法について鋭意検討した結果、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋した吸水材が、上記従来の吸水性樹脂が備えていない優れた性能を備えていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】以下に本発明を詳しく説明する。

【0010】本発明において原料として用いられる生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂としては、特に限定されるものではないが、側鎖に多糖類を有するビニルモノマーを架橋重合させたもの(特開平4-25516)、多糖類に親水性モノマーをグラフト重合させたもの(特

開昭56-76419号)、多糖類や多糖類の誘導体そのものを架橋したもの(特開昭56-5137号、特開昭60-58443号)、ポリアミノ酸類を架橋したもの等が挙げられる。好ましくは生分解率が10%以上である吸水性樹脂を原料として用いるのが好ましい。

【0011】上記の生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂のうち多糖類や多糖類の誘導体そのものを架橋したものが高い吸水能と生分解性を備えているため原料として用いるのが好ましい。

【0012】多糖類としては、具体的には、例えば、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルエチルセルロース、ヘミセルロース、デンプン、メチルデンプン、エチルデンプン、メチルエチルデンプン、寒天、カラギーナン、アルギン酸、ペクチン酸、グアーガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、コンニャクマンナン、デキストラン、ザンサンガム、プルラン、ゲランガム、キチン、キトサン、コンドロイチン硫酸、ヘパリン、ヒアルロン酸等が挙げられる。

【0013】多糖類の誘導体とは、上記の多糖類をカルボキシアルキル化、若しくはヒドロキシアルキル化した化合物を示す。上記多糖類の誘導体としては、具体的には、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプングリコール酸、寒天誘導体、カラギーナン誘導体などが挙げられる。

【0014】これら多糖類および多糖類誘導体の内、カルボキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルデンプン、および、これらの塩類が好ましい。尚、上記の塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【0015】上記多糖類のカルボキシアルキル化物のアルカリ金属塩類は、例えば、セルロースを含有する、例えば針葉樹パルプ等の木材パルプや、リンターパルプ等を、含水親水性有機溶媒中で、クロロ酢酸等のエーテル化剤、および、アルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。上記カルボキシアルキル化物のアルカリ金属塩類のエーテル化度は、0.1~1.5の範囲であればよく、好ましくは0.2~0.7の範囲内であればよい。

【0016】上記多糖類や多糖類の誘導体そのものを架橋したものの架橋方法としては、特に限定されるものではないが、熱による自己架橋や架橋剤を用いる方法等が挙げられる。これらの架橋方法の内、アミノ酸類を架橋剤として多糖類や多糖類の誘導体を架橋させるのが得られたものが高い生分解性を有するため好ましい。

【0017】上記アミノ酸類としては、アミノ酸、および、アミノ酸重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

【0018】アミノ酸としては、該多糖類の水酸基やカルボキシル基と反応可能であれば、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、システイン、シスチン、メチオニン、トリプトファン、リジン、アルギニン、ヒスチジン、アスパラギン酸やグルタミン酸、および、これらの塩類などが挙げられる。これらアミノ酸は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を適宜混合して使用してもよい。これらアミノ酸のうち、アスパラギン酸やグルタミン酸などの酸性アミノ酸、および、これらの塩類が好ましい。尚、上記の塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【0019】アミノ酸重合体としては、該多糖類の水酸基やカルボキシル基と反応可能であれば、特に限定されるものではないが、具体的には、上記例示のアミノ酸の重合体、および、これらの塩類等が挙げられる。これらアミノ酸重合体は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を適宜混合して使用してもよい。これらアミノ酸重合体のうち、ポリアスパラギン酸やポリグルタミン酸、アスパラギン酸-グルタミン酸共重合体等の酸性ポリアミノ酸、および、これらの塩類が好ましい。尚、上記の塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【0020】また、アミノ酸とアミノ酸重合体とを併用する場合の、両者の組み合わせや混合比率は、特に限定されるものではなく、多糖類の種類に応じて、適宜設定すればよい。

【0021】多糖類に対するアミノ酸類の使用量は、特に限定されるものではなく、多糖類の種類、或いは、用いるアミノ酸の種類に応じて、適宜設定すればよい。具体的には、例えば、多糖類100重量部に対して、アミノ酸類は、0.01重量部~30重量部の範囲内で用いればよく、好ましくは0.1重量部~10重量部の範囲内で用いればよく、より好ましくは0.1~5重量部の範囲内で用いればよい。

【0022】アミノ酸類の使用量が0.01重量部よりも少ない場合には、得られる吸水性樹脂の吸水性能が所望の値に達しないため、好ましくない。また、アミノ酸類の使用量が30重量部より多い場合には、不経済となるばかりか、得られる吸水性樹脂の吸水性能等が劣るため、好ましくない。

【0023】多糖類をアミノ酸類によって架橋させる際には、均一な架橋反応が行われるように、両者を均一にかつ十分に混合することが好ましい。多糖類とアミノ酸類との混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば、両者を固体同士で混合する方法(乾式混合方法)、両者をスラリー状態で混合する方法、何れか一方をスラリー状態とし、これに他方を添加して混合する方法、両者を溶液状態で混合する方法、何れか一方を溶液状態とし、これに他方を添加して混合する方法等、種々の方法を採用することができる。これら混合方法のうち、何れか一方を溶液状態とし、これに他方を添加して混合する方法が好ましい。

【0024】上記の混合方法において、溶媒は、必要に応じて使用される。そして、溶媒を使用する場合には、以下に示す化合物が好適である。即ち、該溶媒としては、例えば、水、または、メチルアルコールやエチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール等の、水と均一に混合する親水性有機溶媒が挙げられる。親水性有機溶媒は、沸点が比較的低いものが好ましい。尚、溶媒として水と親水性有機溶媒とを併用する場合の両者の混合比率は、多糖類やアミノ酸類の種類や溶解度などを考慮に入れて適宜設定すればよい。さらに、上記例示の親水性有機溶媒は、上記多糖類のカルボキシアルキル化物のアルカリ金属塩類を得る場合にも好適に用いられる。

【0025】そして、上記混合方法のうち、溶媒を使用する場合には、何れか一方を水溶液とし、この水溶液に他方を添加して混合する方法がより好ましく、多糖類を水溶液とし、この水溶液にアミノ酸類を添加して混合する方法が最も好ましい。

【0026】多糖類を水溶液とする場合には、多糖類水溶液の濃度は、0.1重量%～20重量%の範囲であることが好ましく、0.5重量%～10重量%の範囲内であることがより好ましい。濃度が0.1重量%よりも低い場合には、該水溶液の量が多くなると共に、水を除去するために、例えば水溶液を長時間加熱しなければならないので、製造効率が低下する。また、濃度が20重量%よりも高い場合には、該水溶液の粘度が高くなり、水溶液、つまり、多糖類とアミノ酸類とを均一にかつ十分に混合することが困難となるため、好ましくない。

【0027】上記の加熱温度は、70℃～200℃の範囲内であることが好ましく、110℃～180℃の範囲内であることがより好ましい。架橋反応を行う際の加熱温度が70℃よりも低い場合には、上記の架橋反応が殆ど進行しないため、好ましくない。また、加熱温度が200℃よりも高い場合には、多糖類が分解し、着色するため、好ましくない。尚、加熱方法は、特に限定されるものではなく、例えば、遠赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法、或いは、熱風乾燥機、減圧乾燥機を用いる方法等、種々の方法を採用することができる。

【0028】加熱時間は、特に限定されるものではなく、多糖類、アミノ酸類、および溶媒の種類や組み合わせ、加熱温度、所望する吸水性樹脂の物性等に応じて、適宜設定すればよい。具体的には、例えば、加熱温度が120℃である場合には、加熱時間は、1分間～5時間、好ましくは5分間～200分間とすればよい。

【0029】上記原料となる吸水性樹脂の製造方法としては、多糖類を水溶液とし、この水溶液にアミノ酸類を添加して均一にかつ十分に混合した後、この混合物を加熱して架橋反応を行うと共に、該混合物から水を除去して混合物を乾燥させる事により固形物、即ち、原料となる吸水性樹脂を得る方法が好ましい。また、混合物を乾燥させる際には、水が10重量%以下になるように、つまり、吸水性樹脂の含水率が10重量%以下にすることにより、吸水能に優れた吸水性樹脂を得ることができる。尚、上記の混合物から水を除去する際には、例えば、吸引ろ過等の固液分離操作を行ってもよい。

【0030】本発明にかかる吸水性樹脂は、前述の生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤により架橋させることにより得られる。

【0031】生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂を更に表面架橋剤により表面架橋する方法としては、含水率10%未満になるまで乾燥した吸水性樹脂を該吸水性樹脂中の官能基に対して反応性の基を分子内に2個以上有する表面架橋剤0.005～20重量%(対吸水性樹脂)と混合した後、反応させ、該吸水性樹脂の表面近傍を均一に架橋させるものである。外部架橋剤と吸水性樹脂の混合時、水および親水性有機溶媒を含んでいてもよい。

【0032】本発明において用いることのできる表面架橋剤としては、吸水性樹脂の有する官能基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは親水性、より好ましくは水溶性の化合物であり、例えば吸水性樹脂が官能基としてカルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する場合は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オ

キシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の如き多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、等の如き多価グリシジル化合物類；2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N-ジエチレンウレア等の如き多価アジリジン類；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン等の如き多価アミン類；2, 4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の如き多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム等の如き多価金属塩類等を例示することができる。特に好ましくは多価グリシジル化合物、多価アミン類、多価金属塩類である。

【0033】吸水性樹脂が官能基として水酸基を有する場合は、マロニルジクロリド、こはく酸クロリド、グルタルジクロリド、塩化テレフタロイル等の如き酸塩化物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、等の如き多価グリシジル化合物類；二塩化エタン、テトラメチレンクロロプロマイド、ジブロモプロパン、ジブロモブタン等の如き多価ハロゲン化合物類、エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類を例示することができる。

【0034】これらの表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂に対して0.005～20重量%、好ましくは0.005から5重量%、より好ましくは0.01～1重量%で用いる。この量が0.005重量%未満の場合には表面処理効果があらわれず、また20重量%を越えて使用しても表面架橋剤の使用量にみあった効果は得られず、吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。

【0035】また、本発明では表面架橋剤を吸水性樹脂と混合する場合、水および親水性有機溶剤を含む処理溶液を用いるのが処理効果を高める上でより好ましい。この場合処理溶液を構成する水の量は吸水性樹脂に対して0.1～40重量%である。この量が0.1重量%未満の場合は表面架橋剤の粉体表面近傍への適度な浸透が困難となり、表面架橋層が適度に形成されず、また40重量%を越えると過度に浸透して吸水倍率が小さくなる場合がある。

【0036】また処理溶液を構成する親水性有機溶剤としては表面架橋剤を溶解させ、吸水性樹脂の性能に影響をおよぼさないものであれば特に制限されない。そのようなものとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等を挙げることができる。該親水性有機溶媒の使用量は吸水性樹脂に対して0.1～10重量%である。該親水性有機溶媒の使用量が0.1重量%未満の場合は、吸水性樹脂と処理溶液との混合が不均一になる場合がある。また10重量%を超える量を用いても使用量に見合った効果は得られず、コストの上昇を招くだけであり、工業的に好ましくない。親水性有機溶剤の種類にもよるが一般に吸水性樹脂に対し0.3～6重量%で用いるのが好ましい。

【0037】本発明において吸水性樹脂に表面架橋剤を含む処理溶液を混合する方法としては吸水性樹脂に該処理溶液を噴霧或いは滴下・混合するのが一般的である。混合に使用する混合機としては、均一に混合するために混合力の大きいものが好ましいが、通常の混合機、捏和機を用いることができる。例えば円筒型混合機、二重円錐型混合機、V型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動化型混合機、回転円盤型混合機、気流型混合機、双腕型捏和機、インターナルミキサー、マラー型捏和機、ロールミキサー、スクリュウ型押出機等である。

【0038】吸水性樹脂にこれらの表面架橋剤を含む処理溶液を混合して得られた混合物を加熱するには、通常の乾燥器や加熱炉を用いることができる。例えば溝型攪拌乾燥器、回転乾燥

器、円盤乾燥器、捏和乾燥器、流動層乾燥器、気流乾燥器、赤外線乾燥器、誘電加熱乾燥器等である。加熱処理温度は40～250℃、好ましくは50～200℃の範囲である。

【0039】以上の方法により得られる吸水材は、例えば、繊維状の構造を有しており、吸水能力および生分解性の両方に優れている。

【0040】

【作用】上記の構成によれば、吸水材は、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋させてなっており、吸水能力および生分解性の両方に優れ、しかも、水性液体に接した場合に“ママコ”にならず、吸水材粒子全体に水が拡散し、高い吸引力を有している。上記の吸水材は、紙オムツや生理用品などの衛生分野としての利用のみならず、例えば、医療分野、土木、建築分野、食品分野、工業分野、農業・園芸分野等、さらには、油水分離材、廃液吸収剤、防振材、防音材、家庭用雑貨品、玩具、人工雪等、非常に多種多様な分野に利用することができる。

【0041】また、上記の方法によれば、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋させるので、上述した優れた性能を備えた吸水材を製造することができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、吸水材の諸性能は、以下の方法で測定した。また、実施例および比較例に記載の「部」は、「重量部」を示している。

【0043】(a) 吸水倍率 吸水材0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬した。

【0044】60分後にティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りを行った後、ティーバッグ式袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を吸水材を用いないで行い、そのときのティーバッグ式袋の重量W0(g)を測定した。そしてこれら重量W1・W0から、次式、吸水倍率(g/g) = (重量W1(g) - 重量W0(g)) / 吸水材重量(g) に従って吸水倍率(g/g)を算出した。

【0045】(b) 吸引力 ティッシュペーパー(55mm×75mm)の上に0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)20mlを加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、吸水材1.0gを置いた。10分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を測定することにより、ティッシュペーパーからの液の吸引力とした。また同時に加えた吸水材のママコの有無を観察した。

【0046】(c) 生分解率 生分解試験は、修正MITI(Ministry of International Trade and Industry)試験にしたがって実施した。即ち、JIS K-0102における生物化学酸素消費量の項に規定されている組成液としての基礎培養液200mlに、試験物質としての吸水材を100ppmとなるように添加すると共に、活性汚泥を30ppmになるように添加した。その後、この基礎培養液を暗所下で25℃に保ち、攪拌しながら28日間にわたって培養した。そして、上記培養期間中、活性汚泥により消費された酸素量を定期的に測定し、生物化学的酸素要求量(BOD: Biochemical Oxygen Demand)曲線を求めた。

【0047】生分解率(%)は、上記のBOD曲線から得られる試験物質(吸水材)の生物化学的酸素要求量A(mg)と、BOD曲線から得られるブランク、つまり、基礎培養液の酸素消費量B(mg)と、試験物質を完全酸化させる場合に必要な全酸素要求量(TOD: Total Oxygen Demand)C(mg)とから、次式、と供試物質の理論的酸素要求量(TOD)の比により次式に従い算出した。

【0048】生分解率(%) = [(A - B) / C] × 100 (製造例) 反応器にイソプロパノール83gおよび粉碎された針葉樹クラフトパルプ4gを仕込み、15%水酸化ナトリウム水溶液20gを加え、30℃で1時間攪拌した。次にイソプロパノール3gおよびクロロ酢酸3gの混合溶液を温度が上昇しないように反応系中に加え、30分間30℃で保持攪拌した。その後30分を要して昇温し系内温度を74℃とし、1時間攪拌下に反応せしめ、エーテル化度が0.65であるカルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するイソプロパノールと水の混合溶液を合成した。

【0049】次いで、反応系中にアスパラギン酸1.5gを加え、攪拌下に温度を74℃に保持した後、反応生成物を吸引ろ過して溶媒を除去した。さらに、反応生成物を60%メタノール水溶液200mlで2回、200mlのメタノールで1回洗浄後に吸引ろ過し、得られた反応生成物を熱風乾燥機中で15分間150℃で加熱処理することにより、カルボキシメチルセルロース塩架橋体を得た。

【0050】この架橋体1gおよび脱イオン水50gを混合して水性ゲルを生成させた。得られた水性ゲルを大過剰のメタノールに浸漬して、水性ゲル中の水分をメタノールで置換・脱水したの

ち、固形分をろ過した。ろ過後の固形物を50℃で1時間減圧乾燥し、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂を得た。

【0051】(実施例1)製造例で得られた吸水性樹脂100部に10%硫酸アルミ水溶液33部を噴霧することにより添加した。得られた混合物を乾燥器中70℃で2時間加熱して乾燥させた。乾燥物を解砕して吸水材を得た。得られた吸水材の諸性能を測定した。結果を表1に合わせて記載した。

【0052】(実施例2)製造例で得られた吸水性樹脂100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、水6部、イソプロパノール5部からなる処理液を滴下して混合した。得られた混合物を乾燥器中70℃で2時間加熱して乾燥させた。乾燥物を解砕して吸水材を得た。得られた吸水材の諸性能を測定した。結果を表1に合わせて記載した。

【0053】(実施例3)製造例で得られた吸水性樹脂100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、水6部、イソプロパノール5部からなる処理液を滴下して混合した。得られた混合物を乾燥器中70℃で2時間加熱して乾燥させた。乾燥物を解砕して吸水材を得た。得られた吸水材の諸性能を測定した。結果を表1に合わせて記載した。

【0054】(比較例)製造例で得られた吸水性樹脂を比較の吸水材として諸性能を測定した。結果を表1に合わせて記載した。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、吸水性能と生分解性に優れ、且つ高い吸引力を有する吸水材を得ることができる。

【0056】従って本発明の方法で得られた吸水材は、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料のみならず、肉や野菜など食品の鮮度保持やドリップ吸収などの食品用途;人工皮膚、外科手術時の体液吸収剤や創傷保護材などの医療用途;シーリング材、コンクリート養生、ゲル水のう、シールド工法などの土木・建築分野;土壌保水剤、植物栽培用保水剤、種子コーティング剤などの農園芸分野;油水分離剤、廃液吸収剤、結露防止剤、人工雪、防振材、防音材、玩具などの産業分野など、これまで知られている吸水性樹脂の全ての用途に適用可能な他、特に安全性や生分解性に優れることから衛材用途、医療用途、食品用途に特に好適に使用可能である。

【0057】

【表1】

	吸水倍率 (g/g)	吸引力 (g/g)	ママコの生成	生分解率 (%)
実施例 1	3.7	14.3	○	36
実施例 2	3.7	14.6	○	39
実施例 3	3.2	14.5	○	36
比較例 1	4.3	13.5	×	50

○：ママコの生成なし

×：ママコが生成